

JP1999005874A

1999-1-12

Bibli graphic Fields

Document Identity

(19)【発行国】

日本国特許庁 (JP)

(12)【公報種別】

公開特許公報 (A)

(11)【公開番号】

特開平 11-5874

(43)【公開日】

平成 11 年 (1999) 1 月 12 日

Public Availability

(43)【公開日】

平成 11 年 (1999) 1 月 12 日

Technical

(54)【発明の名称】

ゴム組成物

(51)【国際特許分類第 6 版】

C08L 21/00

B60C 1/00

C08K 3/04

3/36

5/54

C08L 23/22

C09C 1/48

/(C08L 21/00
23:22)

【FI】

C08L 21/00

B60C 1/00 A

C08K 3/04

3/36

5/54

C08L 23/22

C09C 1/48

【請求項の数】

(19) [Publication Office]

Japan Patent Office (JP)

(12) [Kind of Document]

Unexamined Patent Publication (A)

(11) [Publication Number of Unexamined Application]

Japan Unexamined Patent Publication Hei 11 - 5874

(43) [Publication Date of Unexamined Application]

1999 (1999) January 12 days

(43) [Publication Date of Unexamined Application]

1999 (1999) January 12 days

(54) [Title of Invention]

RUBBER COMPOSITION

(51) [International Patent Classification, 6th Edition]

C08L 21/00

B60C 1/00

C08K 3/04

3/36

5/54

C08L 23/22

C09C 1/4 8

C08L 21/00 /
23: 22)

[FI]

C08L 21/00

B60C 1/00 A

C08K 3/04

3/36

5/54

C08L 23/22

C09C 1/4 8

[Number of Claims]

JP1999005874A

1999-1-12

8

【出願形態】

OL

【全頁数】

9

Filing

【審査請求】

未請求

(21)【出願番号】

特願平9-160063

(22)【出願日】

平成9年(1997)6月17日

Parties

Applicants

(71)【出願人】

【識別番号】

000006714

【氏名又は名称】

横浜ゴム株式会社

【住所又は居所】

東京都港区新橋5丁目36番11号

Inventors

(72)【発明者】

【氏名】

八柳 史

【住所又は居所】

神奈川県平塚市追分2番1号 横浜ゴム株式会社平塚製造所内

(72)【発明者】

【氏名】

石川 和憲

【住所又は居所】

神奈川県平塚市追分2番1号 横浜ゴム株式会社平塚製造所内

8

[Form of Application]

OL

[Number of Pages in Document]

9

[Request for Examination]

Unrequested

(21) [Application Number]

Japan Patent Application Hei 9 - 160063

(22) [Application Date]

1997 (1997) June 17 days

(71) [Applicant]

[Identification Number]

000006714

[Name]

THE YOKOHAMA RUBBER CO. LTD. (DB 69-056-5601)

[Address]

Tokyo Prefecture Minato-ku Shimbashi 5-Chome 36-11

(72) [Inventor]

[Name]

Yatsuyanagi history

[Address]

Inside of Kanagawa Prefecture Hiratsuka City Oiwake 2-1
The Yokohama Rubber Co. Ltd. (DB 69-056-5601)
Hiratsuka Works

(72) [Inventor]

[Name]

Ishikawa Kazunori

[Address]

Inside of Kanagawa Prefecture Hiratsuka City Oiwake 2-1
The Yokohama Rubber Co. Ltd. (DB 69-056-5601)
Hiratsuka Works

Agents

(74)【代理人】

【弁理士】

【氏名又は名称】

石田 敬 (外2名)

Abstract

(57)【要約】

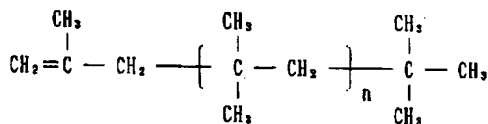
【課題】

ゴム組成物のグリップ性能、硬度の温度依存性及び耐摩耗性を改良する。

【解決手段】

(a)ゴム、(b)カーボンブラック及びシリカから選ばれた少なくとも1種のゴム補強剤並びに(c)ポリイソブチレンを50モル%以上含む、例えば典型的には式(I)のアルケニル基を有するポリブテンを含んでなるゴム組成物。

【化1】



(式中、nは1～100の整数である。)

Claims

【特許請求の範囲】

【請求項1】

(a)ゴム、(b)カーボンブラック及びシリカから選ばれた少なくとも1種のゴム補強剤並びに(c)ポリイソブチレンを50モル%以上含む、アルケニル基を有するポリブテンを含んでなるゴム組成物。

【請求項2】

ポリブテンが式(I):

【化1】

(74) [Attorney(s) Representing All Applicants]

[Patent Attorney]

[Name]

Ishida Takashi (2 others)

(57) [Abstract]

[Problems to be Solved by the Invention]

temperature dependence and abrasion resistance of gripping performance, hardness of rubber composition are improved.

[Means to Solve the Problems]

rubber reinforcing medicine and (c) polyisobutylene of at least 1 kind which is chosen from (a) rubber, (b) carbon black and silica 50 mole % or more are included, including polybutene which possesses alkenyl group of Formula (I) to for example typical, the rubber composition, which becomes

[Chemical Formula 1]

(I)

[Claim(s)]

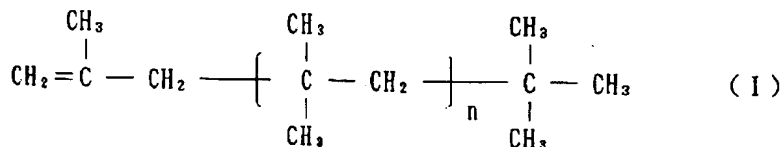
[Claim 1]

Including polybutene which 50 mole % or more includes rubber reinforcing medicine and the (c) polyisobutylene of at least 1 kind which is chosen from (a) rubber, (b) carbon black and silica, possesses alkenyl group, rubber composition, which becomes

[Claim 2]

polybutene Formula (I):

[Chemical Formula 1]



(式中、n は 1～100 の整数である。)

のポリイソブチレンであり、ゴム 100 重量部当り 5～50 重量部含まれる請求項 1 に記載のゴム組成物。

【請求項 3】

ゴム補強剤が窒素吸着比表面積(N₂ SA)が 50～170(m²/g)で、ジブチルフタレート吸油量(DBP)が 70～140(cc/100g)の少なくとも 1 種のカーボンブラック 40～100 重量部を含む請求項 1 又は 2 に記載のゴム組成物。

【請求項 4】

補強剤が窒素吸着比表面積(N₂ SA)が 80～300(m²/g)で、ジブチルフタレート吸油量(DBP)が 100～300(cc/100g)の少なくとも 1 種のシリカ 40～100 重量部を含む請求項 1, 2 又は 3 に記載のゴム組成物。

【請求項 5】

ゴム補強剤が窒素吸着比表面積(N₂ SA)が 50～170(m²/g)で、ジブチルフタレート吸油量(DBP)が 70～140(cc/100g)の少なくとも 1 種のカーボンブラック 20～80 重量部と窒素吸着比表面積(N₂ SA)が 80～300(m²/g)で、ジブチルフタレート吸油量(DBP)が 100～300(cc/100g)の少なくとも 1 種のシリカ 5～50 重量部を含む請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載のゴム組成物。

【請求項 6】

少なくとも 1 種のシリカ全配合量に対して 5～30 重量%のシランカップリング剤を含む請求項 4 又は 5 に記載のゴム組成物。

【請求項 7】

シラノール縮合触媒をシランカップリング剤配合量の 0.05～50 重量%を含む請求項 4, 5 又は 6 項に記載のゴム組成物。

【請求項 8】

請求項 1～7 のいずれか 1 項に記載のゴム組成物を用いて得られるタイヤトレッド用ゴム組成物。

With polyisobutylene, rubber per 100 parts by weight 5～50 parts by weight rubber composition. which is stated in Claim 1 which is included

[Claim 3]

rubber reinforcing medicine nitrogen adsorption specific surface (N₂ SA) with 50 - 170 (m²/g), the rubber composition. which is stated in Claim 1 or 2 to which dibutyl phthalate absorption (DBP) includes the carbon black 40～100 parts by weight of at least 1 kind of 70 - 140 (cc/100g)

[Claim 4]

reinforcing agent nitrogen adsorption specific surface (N₂ SA) with 80 - 300 (m²/g), rubber composition. which is stated in Claim 1, 2 or 3 to which dibutyl phthalate absorption (DBP) includes silica 40～100 parts by weight of at least 1 kind of 100 - 300 (cc/100g)

[Claim 5]

rubber reinforcing medicine nitrogen adsorption specific surface (N₂ SA) with 50 - 170 (m²/g), the dibutyl phthalate absorption (DBP) carbon black 20～80 parts by weight and nitrogen adsorption specific surface (N₂ SA) of at least 1 kind of 70 - 140 (cc/100g) with 80 - 300 (m²/g), rubber composition. which is stated in any one claim of Claim 1～4 to which dibutyl phthalate absorption (DBP) includes silica 5～50 parts by weight of at least 1 kind of 100 - 300 (cc/100g)

[Claim 6]

rubber composition. which is stated in Claim 4 or 5 which includes silane coupling agent of 5 - 30 weight% vis-a-vis silica total blended amount of at least 1 kind

[Claim 7]

silanol condensation catalyst rubber composition. which is stated in Claim 4, 5 or 6 section which includes 0.05 - 50 weight% of silane coupling agent compounded amount

[Claim 8]

tire tread rubber composition. which is acquired making use of rubber composition which is stated in any one claim of Claim 1～7

Sp cification

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明はゴム組成物に関し、特にタイヤトレッド用ゴムとして有用な、低温硬度が低く、耐スキッド性に優れかつ耐摩耗性の改良されたゴム組成物に関する。

【0002】

【従来技術】

従来からタイヤ用、特にタイヤトレッド用ゴム組成物として各種のゴム組成物が提案されている。

特に、特開昭 60-213506 号公報、特開昭 63-270751 号公報及び特開平 5-1177 号公報などにはブチルゴムを配合してタイヤグリップ性能を向上させることが提案されている。

また、従来から芳香族系プロセスオイル、液状ポリマー等を添加する技術は多数見受けられている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、タイヤ用ゴム組成物にブチルゴムを配合した場合にはタイヤのグリップ性能は向上し、芳香族系プロセスオイル等の可塑剤を添加した場合、低温側の硬度を低減することができるが、耐摩耗性が低下するという問題があった。

【0004】

従って、本発明の目的は、タイヤのグリップ性能を改良すると共に低温側の硬度を低減しつつ耐摩耗性を改良するゴム組成物を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明に従えば、(a)ゴム、(b)カーボンブラック及びシリカから選ばれた少なくとも 1 種のゴム補強剤並びに(c)ポリイソブチレンを 50 モル%以上含む、アルケニル基を有するポリブテンを含んでなるゴム組成物が提供される。

【0006】

[Description of the Invention]

[0001]

[Technological Field of Invention]

this invention regards rubber composition, useful, low temperature hardness is low as especially tire tread rubber, it regards rubber composition where being superior and abrasion resistance are improved to skid resistance.

[0002]

[Prior Art]

From until recently various rubber composition are proposed for tire and especially tire tread rubber composition.

Especially, combining butyl rubber to Japan Unexamined Patent Publication Showa 60-213506 disclosure, Japan Unexamined Patent Publication Showa 63-270751 disclosure and Japan Unexamined Patent Publication Hei 5-1177 disclosure, etc it improves it is proposed tire gripping performance.

In addition, from until recently as for technology which adds aromatic type process oil, liquid state polymer etc large number you see and are received.

[0003]

[Problems to be Solved by the Invention]

But but, when butyl rubber is combined to tire rubber composition, as for gripping performance of tire to improve, when aromatic type process oil or other plasticizer is added, hardness of low temperature side can be decreased, there was a problem that abrasion resistance decreases.

[0004]

Therefore, as for objective of this invention, as gripping performance of tire is improved, hardness of low temperature side only decrease it is to offer the rubber composition which improves abrasion resistance.

[0005]

[Means to Solve the Problems]

If you follow this invention, including polybutene which 50 mole % or more includes rubber reinforcing medicine and (c) polyisobutylene of at least 1 kind which is chosen from (a) rubber, (b) carbon black and silica, possesses alkenyl group, rubber composition which becomes is offered.

[0006]

【発明の実施の形態】

本発明に従ったゴム組成物は、ゴム、ゴム補強剤及びポリブテンを必須成分とするタイヤトレッド用として使用するのに好適なゴム組成物である。

【0007】

本発明に従ったゴム組成物に配合されるゴムとしては、従来よりゴム組成物、特にタイヤ用ゴム組成物に一般的に配合されている架橋可能な任意のゴムをあげることができる。

具体的には、例えば、天然ゴム(NR)、各種ブタジエンゴム(BR)、各種スチレン-ブタジエン共重合体ゴム(SBR)、ポリイソプレンゴム(IR)、ブチルゴム(IIR)、アクリロニトリルブタジエンゴム、クロロブレンゴム、エチレン-プロピレン共重合体ゴム、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体ゴム、スチレン-イソプレン共重合体ゴム、スチレン-イソブレン-ブタジエン共重合体ゴム、イソブレン-ブタジエン共重合体ゴム、クロロスルホン化ポリエチレン、アクリルゴム、エピクロルヒドリンゴム、多硫化ゴム、シリコンゴム、フッ素ゴム、ウレタンゴムなどを用いることができ、これは単独又は任意のブレンドとして用いることができる。

【0008】

本発明のゴム組成物にはゴム補強剤としては、通常ゴム組成物に配合される任意のカーボンブラックおよび/またはシリカを配合する。

このようなシリカとしては、湿式、乾式シリカ、又は表面処理シリカなど特に限定されず、シラノール基が残っているシリカであれば適用可能である。

また、シリカで表面処理を施したカーボンブラックも使用可能である。

かかるゴム補強剤の配合量としては、ゴム 100 重量部に対し、好ましくは 40~100 重量部、更に好ましくは 50~95 重量部で使用される。

またゴム補強剤としてシリカ及びカーボンブラックを併用する場合には、ゴム 100 重量部当り、カーボンブラックを好ましくは 20~80 重量部、更に好ましくは 30~80 重量部、シリカを、好ましくは 5~50 重量部、更に好ましくは 10~40 重量部配合する。

【0009】

本発明において使用するカーボンブラックは窒素吸着比表面積(N_2 SA)が 50~170(m^2/g)で、ジ

[Embodiment of the Invention]

rubber composition which you follow this invention is preferred rubber composition in order to use as rubber, rubber reinforcing medicine and one for tire tread which designates polybutene as essential ingredient.

【0007】

rubber of crosslinkable option which is combined from until recently generally in rubber composition, especially tire rubber composition as rubber which is combined in the rubber composition which you follow this invention, is increased, it is possible.

Concretely, for example natural rubber (NR), various butadiene rubber (BR), various styrene-butadiene copolymer rubber (SBR), polyisoprene rubber (IR), butyl rubber (IIR), be able to use acrylonitrile butadiene rubber, chloroprene rubber, ethylene-propylene copolymer rubber, ethylene-propylene-diene copolymer rubber, styrene-isoprene copolymer rubber, styrene-isoprene-butadiene copolymer rubber, isoprene-butadiene copolymer rubber, chlorosulfonated polyethylene, acrylic rubber, epichlorohydrin rubber, polysulfide rubber, silicone rubber, fluororubber, urethane rubber etc, you can use this as blend of alone or option.

【0008】

As rubber reinforcing medicine, usually is combined in rubber composition carbon black and/or silica of option which is combined in rubber composition of this invention.

As this kind of silica, wet type, dry type silica, or surface treatment silica etc especially it is not limited, if it is a silica where silanol group remains, it is a applicable.

In addition, also carbon black which administers surface treatment with silica is usable.

As compounded amount of this rubber reinforcing medicine, preferably 40~100 parts by weight, furthermore it is used with preferably 50~95 parts by weight vis-a-vis rubber 100 parts by weight.

In addition when silica and carbon black are jointly used as rubber reinforcing medicine, rubber per 100 parts by weight, carbon black preferably 20~80 parts by weight, furthermore preferably 30~80 parts by weight, silica is combined, the preferably 5~50 parts by weight, furthermore preferably 10~40 parts by weight.

【0009】

Regarding to this invention, as for carbon black which you use nitrogen adsorption specific surface (N_2 SA) with 50 -

ブチルフタレート吸油量 (DBP) が 70~140(cc/100g) であるのが好ましく、更に好ましくは N_2 SA が 80~160(m²/g) で DBP が 100~130(cc/100g) である。

本発明において使用するシリカは窒素比表面積(N_2 SA)が 80~300(m²/g)で、ジブチルフタレート吸油量(DBP)が 100~300(cc/100g)であるのが好ましく、更に好ましくは、 N_2 SA が 180~210(m²/g)で、DBP が 110~150(cc/100g)である。

【0010】

本発明において使用するポリブテンはポリイソブチレンを 50 モル%以上含む、アルケニル基を有するポリブテンで典型的には前記式(I)の構造を有するアルケニル基を有するポリイソブチレン/又はそれを主成分とするポリマーである。

かかるポリブテンは石油化学分野で得られる C₄ 留分(通常、イソブチレンが約 90%で残りは 1,2-ブテン,2,3-ブテンなどである)を重合して得られるポリマーで本発明においてはかかる重合によって得られるポリブテンをそのまま使用することができる。

【0011】

本発明においては、上記ポリブテンはゴム 100 重量部当り、好ましくは 5~50 重量部、更に好ましくは 10~30 重量部配合する。

この配合量が少な過ぎると所望の効果が得られない傾向にあるので好ましくなく、逆に多過ぎるとゴムが柔軟化しすぎること、他の必要な物性を損なう傾向にあるので好ましくない。

【0012】

本発明に従ったゴム組成物にシリカを配合する場合には、従来の場合と同様に、例えば、シリカ配合量に対して 5~30 重量%のシランカップリング剤を配合することができ、更に、この場合には、シラノール縮合触媒をシランカップリング剤の配合量の 0.05~50 重量%配合することができる。

本発明に係るシリカ含有ゴム組成物に使用するシランカップリング剤としては、従来からシリカ充填剤として併用される任意のシランカップリング剤とすることができ、典型例としては、例えば、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス(2-メトキシエトキシ)シラン、N-(2-アミノエチル)3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)3-アミノプロピル

170 (m²/g), dibutyl phthalate absorption (DBP) being 70 - 140 (cc/100g) is desirable, furthermore preferably N_2 SA DBP is 100 - 130 (cc/100g) with 80 - 160 (m²/g).

Regarding to this invention, as for silica which you use nitrogen specific surface area (N_2 SA) with 80 - 300 (m²/g), dibutyl phthalate absorption (DBP) being 100 - 300 (cc/100g) is desirable, furthermore preferably, N_2 SA with 180 - 210 (m²/g), DBP is 110 - 150 (cc/100g).

【0010】

Regarding to this invention, with polybutene to which polybutene which you use 50 mole % or more includes polyisobutylene, possesses alkenyl group polyisobutylene/ which possesses alkenyl group which possesses structure of aforementioned Formula (I) or it is a polymer which designates that as main component in the typical.

This polybutene polymerizing C₄ distillation fraction (Usually, isobutylene approximately 90%, remainder is 1 and 2-butene, 2, 3-butene etc.) which is acquired with petroleum chemical field, regarding to this invention with polymer which is acquired, can use polybutene which is acquired with polymerization which catches that way.

【0011】

Regarding to this invention, rubber per 100 parts by weight, preferably 5~50 parts by weight, furthermore preferably 10~30 parts by weight it combines above-mentioned polybutene.

When this compounded amount is too little, because there is a tendency where the desired effect is not acquired not to be desirable, when it is many conversely, rubber softening because by fact that it does too much, there is a tendency which impairs other necessary property it is not desirable.

【0012】

When silica is combined to rubber composition which you follow this invention, in same way as conventional case, silane coupling agent of 5 - 30 weight% is combined vis-a-vis for example amount of compounded silica to be possible, furthermore, in this case, silanol condensation catalyst can be combined 0.05 - 50 weight% of compounded amount of silane coupling agent.

Is jointly used as silane coupling agent which is used for silica-containing rubber composition which relates to this invention, from until recently it makes silane coupling agent of option which as silica filling medicine it is possible, for example vinyl trimethoxysilane, vinyl triethoxysilane, vinyl tris (2-methoxy ethoxy) silane, N- (2-aminoethyl) 3-aminopropyl methyl dimethoxy silane and N- (2-aminoethyl) 3-aminopropyl trimethoxysilane, 3-

トリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、ビス-[3-(トリエトキシシリル)-プロピル]テトラスルフィドなどをあげることができる。

このうち、ビス-[3-(トリエトキシシリル)-プロピル]テトラスルフィドが加工性の面から最も好ましい。

【0013】

本発明に係るゴム組成物には、更に、通常の加硫または架橋剤、加硫または架橋促進剤、各種オイル、老化防止剤、充填剤、可塑化剤、軟化剤、その他一般ゴム用に一般的に配合されている各種添加剤を配合することができ、かかる配合物は、一般的な方法で混練、加硫して組成物とし、加硫または架橋することができる。

これらの添加剤の配合量も、本発明の目的に反しない限り、従来の一般的な配合量とすることができる。

【0014】

【実施例】

以下、標準例、実施例及び比較例によって本発明を更に説明するが、本発明の範囲をこれらの実施例に限定するものでないことは言うまでもない。

【0015】

以下の標準例、実施例および比較例の各例の配合に用いた表 I~表 V に示す配合成分は、以下の市販品を使用した。

NR(天然ゴム):SIR-20

SBR:Nipol 1502(日本ゼオン)(スチレン量 24.5%、ビニル量 15.1%、重量平均分子量 43 万、ガラス転移温度-52 deg C の乳化重合スチレン-ブタジエン共重合ゴム)

SBR:Nipol 9520(日本ゼオン)(スチレン量 37.9%、ビニル量 14.3%、重量平均分子量 84 万、ガラス転移温度-32 deg C の 37.5phr 油展乳化重合スチレン-ブタジエン共重合ゴム)

aminopropyl triethoxysilane、3- glycidoxy propyl trimethoxysilane、3- glycidoxy propyl methyl dimethoxy it can list thesilane and 2 - (3 and 4 -epoxy cyclohexyl) ethyl trimethoxysilane、3- methacryloxy propyl trimethoxysilane、3- mercapto propyl trimethoxysilane、3- aminopropyl trimethoxysilane、bis- {3 - (triethoxy silyl) -propyl } tetrasulfide etc as typical example.

Among these, bis- {3 - (triethoxy silyl) -propyl } tetrasulfide is most desirable from aspect of fabricability.

【0013】

Furthermore, conventional vulcanization or crosslinking agent、vulcanization or crosslink promotion medicine、various oil、antioxidant、filler、plasticizer、softener、various additives which is combined generally in theone for miscellaneous rubber is combined in rubber composition which relates to this invention to be possible, this compound, kneading、vulcanizingwith general method, makes composition, vulcanization or crosslinking is possible.

If either compounded amount of these additive, does not oppose to objective of this invention, it can make conventional general compounded amount.

【0014】

【Working Example(s)】

Below, this invention furthermore is explained with Reference Example、Working Example and Comparative Example , but it isnot something which limits range of this invention in these Working Example.

【0015】

mixed in component which is shown in Table I~Table V which is used for thecombination of each example of Reference Example、Working Example and Comparative Example below used commercial product below.

NR (natural rubber):SIR-20

SBR: Nipol 1502 (Nippon Zeon Co. Ltd. (DB 69-054-4911)) (emulsion polymerization styrene-butadiene copolymer rubber of styrene amount 24.5%、amount of vinyl 15.1%、weight average molecular weight 43 0,000、glass transition temperature-52 deg C)

SBR: Nipol 9520 (Nippon Zeon Co. Ltd. (DB 69-054-4911)) (37.5 phr oil extending emulsion polymerization styrene-butadiene copolymer rubber of styrene amount 37.9%、amount of vinyl 14.3%、weight average molecular weight 84 0,000、glass transition temperature-32 deg C)

SBR: Nipol 1730(日本ゼオン)(スチレン量 25%、ビニル量 16%、重量平均分子量 65 万、ガラス転移温度-50 deg C の 20phr 油展乳化重合スチレン-ブタジエン共重合ゴム)

cis-BR: Nipol BR 1220(日本ゼオン)(重量平均分子量 45 万、ガラス転移温度-102 deg C)

[0016]

カーボンブラック: シースト KH(東海カーボン)(N₂ SA(m²/g)=92, DBP(ml/100g)=117)

カーボンブラック: ダイアブラック I(DIA I)(三菱化学)(N₂ SA(m²/g)=112, DBP(ml/100g)=112)

SAF カーボンブラック: シースト 9M(東海カーボン)(N₂ SA(m²/g)=153, DBP(ml/100g)=127)

シリカ: Nipzil(ニップシル)AQ(日本シリカ)(N₂ SA(m²/g)=195, DBP(ml/100g)=140)

シランカップリング剤: Si69(デクサ)(化学名: ビス-[3-(トリエトキシシリル)-プロピル]テトラスルフィド)

ポリイソブテン: Vistanex(シェル化学、Vistanex L-140)

[0017]

老化防止剤 6C: N-フェニル-N'-(1,3-ジメチルブチル)-P-フェニレンジアミン加硫促進剤 CZ: N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアジルスルフェンアミド

加硫促進剤 DPG: ジフェニルグアニジン

加硫促進剤 NS: N-tert-ブチル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド

[0018]

サンプルの調製

表 I~表 V に示す配合のうち、加硫促進剤と硫黄を除く成分を 1.8 リットルの密封型ミキサーで 3~5 分間混練し、165±5 deg C に達したときに放出したマスターバッチに加硫促進剤と硫黄を 8 インチのオープンロール混練し、ゴム組成物を得た。

得られたゴム組成物の未加硫物性(ムーニー粘度)を測定した。

結果はそれぞれ表 I~表 V に示す。

[0019]

SBR: Nipol 1730 (Nippon Zeon Co. Ltd. (DB 69-054-4911)) (20 phr oil extending emulsion polymerization styrene-butadiene copolymer rubber of styrene amount 25%、amount of vinyl 16%、weight average molecular weight 65 0,000、glass transition temperature-50 deg C)

cis-BR: Nipol BR 1220 (Nippon Zeon Co. Ltd. (DB 69-054-4911)) (weight average molecular weight 45 0,000、glass transition temperature-102 deg C)

[0016]

carbon black: Seast KH (Tokai Carbon Co. Ltd. (DB 69-056-9975)) (N₂ SA (m²/g) = 92, DBP (ml/100g) = 117)

carbon black: Diaback I (DIA I) (Mitsubishi Chemical Corporation (DB 69-056-6740)) (N₂ SA (m²/g) = 112, DBP (ml/100g) = 112)

SAF carbon black: Seast 9M (Tokai Carbon Co. Ltd. (DB 69-056-9975)) (N₂ SA (m²/g) = 153, DBP (ml/100g) = 127)

silica: Nipzil (nip sill) AQ (Nippon Silica Industrial Co. Ltd. (DB 69-081-8984)) (N₂ SA (m²/g) = 195, DBP (ml/100g) = 140)

silane coupling agent: Si69 (Degussa) (chemical name: bis-{ 3 - (triethoxy silyl) -propyl } tetrasulfide)

poly isobutene: Vistanex (Shell Chemical、Vistanex L-140)

[0017]

antioxidant 6C: N- phenyl-N'-(1 and 3 -dimethylbutyl) -P-phenylenediamine vulcanization accelerator CZ: N- cyclohexyl -2- benzothiazyl sulfenamide

vulcanization accelerator DPG: diphenyl guanidine

vulcanization accelerator NS: N- t- butyl - 2 -benzo thiazolyl sulfenamide

[0018]

Manufacturing sample

Among combinations which are shown in Table I~Table V, 3 - 5 min kneading component which excludes vulcanization accelerator and sulfur with the sealed type mixer of 1.8 liter, when 165 +/- reaching to 5 deg C, open roll of 8 inch kneading vulcanization accelerator and sulfur in master batch which it discharges, it acquired rubber composition.

unvulcanized properties (Mooney viscosity) of rubber composition which it acquires was measured.

It shows result respectively in Table I~Table V.

[0019]

次に、この組成物を 15×15×0.2cm の金型中で 160 deg C で 20 分間プレス加硫して目的とする試験片(ゴムシート)を調製し、加硫物性 300%モジュラス、JIS 硬度(室温および-20 deg C)、tan δ (0 deg C および 60 deg C)、アイススキッドレジスタンス(-3 deg C)、ウェットスキッドレジスタンス(室温)および耐摩耗性を評価した。

結果は表 I~表 V に示す。

【0020】

各例において得られた組成物の未加硫物性および加硫物性の試験方法は、以下のとおりである。

未加硫物性

1)ムーニー粘度:JISK6300 に基づき 100 deg C にて測定した。

加硫物性

1)300%モジュラス:JISK6251(ダンベル状3号形)に準拠して測定。

2)JIS 硬度(室温および-20 deg C):JISK6253に準拠して測定。

3)tan δ (0 deg C および 60 deg C):東洋精機製作所製レオグラフソリッドを用い、初期歪み=10%、動的歪み=2%、周波数=20Hz で粘弾性を測定(試料幅:5mm)。

4)アイススキッドレジスタンス及びウェットスキッドレジスタンス:ブリティッシュ・ポータブル・スキッドテスターを用いて、氷上路面(温度;-3 deg C)および湿潤路面(温度;室温)の条件下で測定し、標準例を 100 として指数表示した。

数値が大きいほど、スキッド抵抗性が優れていることを示す。

5)耐摩耗性:ランボーン摩耗試験機(岩本製作所(株)製)を用いて、温度 20 deg C、スリップ率 50% の条件で摩耗減量を測定し、標準例を 100 として指数表示した。

数値は大きい程、耐摩耗性が良好であることを示す。

【0021】

標準例 1~2、実施例 1~6 および比較例 1~4

これらの例は、NR 系のゴム組成物に前記のポリイソブチレンを配合したゴム組成物についての評価結果を示すものである。

Next, in mold of 15 X 15 X 0.2 cm 20 min press vulcanization doing this composition with 160 deg C, it manufactured test piece (rubber sheet) which it makes objective, the curing property 300% modulus, JIS hardness (room temperature and - 20 deg C), tan;de (0 deg C and 60 deg C), ice skid resistance (- 3 deg C), wet skid resistance (room temperature) and evaluation did abrasion resistance.

It shows result in Table I~Table V.

[0020]

unvulcanized properties of composition which is acquired in each example and test method of curing property are as follows.

unvulcanized properties

1) It measured with 100 deg C on basis of Mooney viscosity: JIS K6300.

curing property

1) Conforming to 300% modulus: JIS K6251 (No. 3 dumbbell), it measures.

2) Conforming to JIS hardness (room temperature and - 20 deg C):JIS K6253, it measures.

3) Making use of tan;de (0 deg C and 60 deg C):Toyo Seiki Seisakusho make Rheograph solid, with initial strain=10%、dynamic strain=2%、frequency=20 Hz the viscoelasticity measurement (specimen width:5 mm).

4) Making use of ice skid resistance and wet skid resistance: British * portable * skid tester, ice-covered road surface (temperature;-3 deg C) and itmeasured under condition of wet road surface (temperature; room temperature), finger numerical table it showedwith Reference Example as 100.

When numerical value is large, skid resistance is superior, it shows.

5) Making use of abrasion resistance: Lambourn wear test machine (Iwamoto Seisakusho Ltd. make), it measured worn reduced amount with condition of temperature 20 deg C、slippage 50%, finger numerical table it showed with Reference Example as 100.

numerical value large extent and abrasion resistance are satisfactory, it shows.

[0021]

Reference Example 1~2、Working Example 1~6 and Comparative Example 1~4

These examples concerning rubber composition which combines aforementioned polyisobutylene to rubber composition of NR type are something which shows evaluation result

evaluation result.

各例における配合およびその結果を表 1 に示す。

Combination and result in each example are shown in Table 1.

【0022】

[0022]

【表 1】

[Table 1]

表 1

	標準例 1	実施例 1	比較例 1	標準例 2	実施例 2	実施例 3	比較例 2
NR(SIR-20)	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
カーボナツ(ノスト RD)	50.0	50.0	50.0	30.0	30.0	30.0	30.0
シリカ(NipzilaQ)	—	—	—	20.0	20.0	20.0	20.0
シロキシアゲ 剤(Si69)	—	—	—	2.0	—	2.0	2.0
活性剤 (オキソノール)	—	—	—	2.0	2.0	2.0	2.0
シリル 縮合触媒	—	—	—	—	—	—	—
アクリル 基末端ポリシラン	—	20.0	—	—	20.0	20.0	—
ポリシラン(Vistanex)	—	—	—	—	—	—	—
亜鉛華 3号	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
工業用アクリン 酸	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
老化防止剤EC	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
芳香族アセチル	—	—	20.0	—	—	—	20.0
油処理粉末硫黄	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7
加硫促進剤CZ	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
加硫促進剤DPG	—	—	—	0.5	0.5	0.5	0.5
[未加硫物性]							
ムーニー粘度	102	47	59	125	65	61	65
[加硫物性]							
300 %モジュラス (MPa)	14.2	10.9	10.1	12.1	9.4	10.2	9.4
JIS 硬度 (室温)	63	58	59	64	59	59	59
JIS 硬度 (-20°C)	70	67	68	68	67	66	69
tan δ (0°C)	0.25	0.32	0.31	0.21	0.26	0.27	0.25
tan δ (60°C)	0.15	0.18	0.19	0.13	0.17	0.16	0.16
アイスキッドグリップ (-3°C)	100	119	117	113	128	131	126
耐摩耗性	100	72	61	72	60	62	42

【0023】

[0023]

【表 2】

[Table 2]

表 1 (つづき)

	実施例 4	実施例 5	実施例 6	比較例 3	比較例 4
NR(SIR-20)	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
カーボナツ(シート 30)	30.0	30.0	30.0	50.0	30.0
シリカ(NipziliaQ)	20.0	20.0	20.0	—	20.0
シリカ/シリカ 剤(Si69)	2.0	2.0	2.0	—	2.0
活性剤 (カチオン系)	2.0	2.0	2.0	—	2.0
シリカ 縮合触媒	1.0	—	—	—	—
アクリル 基末端ポリブテン	20.0	10.0	30.0	—	—
ポリブテン(Vistanex)	—	—	—	20.0	20.0
亜鉛 3号	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
工業用ステアリン酸	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
老化防止剤EC	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
芳香族加ヒオイル	—	—	—	—	—
油処理粉末硫黄	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7
加硫促進剤CZ	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
加硫促進剤PG	0.5	0.5	0.5	—	0.5
[未加硫物性]					
ムーニー粘度	51.8	78.0	48.0	65	75
[加硫物性]					
300 %モジュラス (MPa)	9.3	12.1	7.9	13.7	8.3
JIS 硬度 (室温)	59	62	57	60	61
JIS 硬度 (-20°C)	67	71	65	69	70
tan δ (0°C)	0.26	0.25	0.28	0.28	0.25
tan δ (60°C)	0.16	0.15	0.19	0.19	0.18
アイスクールグリップ (-3°C)	128	112	137	108	119
耐摩耗性	62	85	54	49	43

【0024】

表1の結果から明らかなように、本発明に従った実施例 1~3 は、ゴムの柔軟化及び低温側の硬度が低減されており、スキッド抵抗性も向上している。

一方、比較例にあるように、芳香族系プロセスオイルやポリイソブテンを添加した場合、ゴム柔軟化及び低温側の硬度が低減されるが、同時に耐摩耗性が悪化してしまう。

実施例では、この低下が抑制されている。

【0025】

標準例 3~4、実施例 7~8 および比較例 5~7

これらの例は、SBR 系のゴム組成物に前記のポリイソブテンを配合したゴム組成物についての評価結果を示すものである。

【0024】

As been clear from result of Table I, as for Working Example 1~3 which you follow this invention, softening of rubber and hardness of low temperature side are decreased, also skid resistance has improved.

On one hand, in order for there to be a Comparative Example, when aromatic type process oil and the poly isobutene are added, hardness of rubber softening and low temperature side is decreased, but abrasion resistance deteriorates simultaneously.

With Working Example, this decrease is controlled.

【0025】

Reference Example 3~4、Working Example 7~8 and Comparative Example 5~7

These examples concerning rubber composition which combines aforementioned poly isobutene to rubber composition of SBR type are something which shows evaluation result.

各例における配合およびその結果を表 II に示す。

[0026]

[表 3]

Combination and result in each example are shown in Table II.

[0026]

[Table 3]

表 II

	標準例 3	実施例 7	比較例 5	標準例 4	実施例 8	比較例 6	比較例 7
SBR (Nipol 1502)	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
カーボナツク(ノース KD)	50.0	50.0	50.0	30.0	30.0	30.0	30.0
シリカ(NipzilaQ)	—	—	—	20.0	20.0	20.0	20.0
シリカ(シリカ) 剤(Si69)	—	—	—	2.0	2.0	2.0	2.0
活性剤 (ジメチルジメチル)	—	—	—	2.0	2.0	2.0	2.0
アクリル 基末端ポリイソプレン	—	20.0	—	—	20.0	—	—
ポリイソブレン(Vistanex)	—	—	—	—	—	—	20.0
亜鉛華 3号	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
工業用ステアリン酸	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
老化防止剤SC	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
芳香族炭酸エステル	—	—	20.0	—	—	20.0	—
油処理粉末硫黄	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7
加硫促進剤CZ	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
加硫促進剤PG	—	—	—	0.5	0.5	0.5	0.5
[未加硫物性]							
ムーニー粘度	83.1	47.2	45.1	98.2	51.5	49.2	55.2
[加硫物性]							
300 %モジュラス (MPa)	18.5	10.7	11.6	11.5	8.7	8.2	8.9
JIS 硬度 (室温)	69	60	61	73	67	67	69
JIS 硬度 (-20°C)	79	71	73	83	78	78	80
tan δ (0°C)	0.30	0.37	0.35	0.27	0.32	0.31	0.34
tan δ (80°C)	0.21	0.25	0.25	0.17	0.22	0.21	0.23
アイスクリッド抵抗 (-3°C)	100	117	115	110	131	130	125
ウェットスキッド抵抗 (室温)	100	109	108	93	103	102	106
耐摩耗性	100	75	72	80	67	59	48

[0027]

表 II の結果から明らかなように、実施例 7~8 は、ゴムの柔軟化、低温側の硬度の低減、tan δ の上昇が見受けられ、スキッド抵抗性はウェットスキッド及びアイススキッド共に向上していることがわかる。

一方、比較例にあるように、芳香族プロセスオイルやポリイソブテンを添加した場合、ゴムの柔軟化、低温側硬度の低減及び tan δ が上昇しておりスキッド抵抗性は向上するが、同時に耐摩耗性も悪化してしまう。

実施例ではそれが抑制されている。

[0028]

標準例 5~6、実施例 9~10 および比較例 8~10

[0027]

As been clear from result of Table II, as for Working Example 7~8, decrease of hardness of softening, low temperature side of rubber and rise of tan;de see and are received, skid resistance has improved both wet skid and ice skid,understands .

On one hand, in order for there to be a Comparative Example, when aromatic process oil and the poly isobutene are added, decrease and tan;de of softening, low temperature side hardness of rubber rise and skid resistance improves, but also abrasion resistance deterioratessimultaneously.

With Working Example that is controlled.

[0028]

Reference Example 5~6、Working Example 9~10 and Comparative Example 8 10

これらの例は、NR 及び cisBR ブレンド系のゴム組成物に前記のポリイソブテンを配合したゴム組成物についての評価結果を示すものである。

各例における配合およびその結果を表 III に示す。

【0029】

【表 4】

表 III

	標準例 5	実施例 9	比較例 8	比較例 9	標準例 6	実施例 10	比較例 10
NR(SIR-20)	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0
cisBR(Nipol 1220)	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0
カーボブラック(DIA 1)	50.0	50.0	50.0	50.0	30.0	30.0	30.0
シリカ(NipzilaQ)	—	—	—	—	20.0	20.0	20.0
ジカクソグ 剤(Si69)	—	—	—	—	2.0	3.0	2.0
活性剤 (ジエチルジチオカルバート)	—	—	—	—	2.0	2.0	2.0
カウチル 基本端のイソブテン	—	20.0	—	—	—	20.0	—
亜鉛華 3号	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
工業用ステアリン酸	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
老化防止剤DC	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
芳香族加セキシル	10.0	10.0	30.0	10.0	10.0	10.0	30.0
低分子量ジメチルシラン	—	—	—	20.0	—	—	—
油処理粉末炭素	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7
加硫促進剤S	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
加硫促進剤DPG	—	—	—	—	0.5	0.5	0.5
【未加硫物性】							
ムーニー粘度	69	47	49	46	76	50	48
【加硫物性】							
300 %モジュラス (MPa)	7.9	5.5	5.3	5.2	7.0	5.3	5.2
JIS 硬度 (室温)	60	49	49	50	59	51	49
JIS 硬度 (-20°C)	71	56	57	56	68	60	61
tan δ (0°C)	0.27	0.32	0.30	0.26	0.24	0.31	0.27
tan δ (60°C)	0.20	0.23	0.22	0.19	0.17	0.20	0.20
アイスクリッド抵抗性 (-3°C)	100	117	116	111	107	120	118
耐摩耗性	100	81	77	80	85	69	43

【0030】

表 III の結果から明らかなように、実施例 9~10 は、ゴムの柔軟化及び低温側の硬度が低減されており、アイスクリッド抵抗性は向上していることがわかる。

一方、比較例にあるように、芳香族プロセスオイルを添加した場合、ゴムの柔軟化及び低温側硬度は低減されており、アイスクリッド抵抗性は向上するが、同時に耐摩耗性は悪化する。

Comparative Example 8~10

These examples concerning rubber composition which combines aforementioned poly isobutene to rubber composition of NR and cisBRblend system are something which shows evaluation result.

Combination and result in each example are shown in Table III.

【0029】

[Table 4]

【0030】

As been clear from result of Table III, as for Working Example 9~10, softening of rubber and hardness of low temperature side are decreased, ice skid resistance has improved, understands.

On one hand, in order for there to be a Comparative Example, when aromatic process oil is added, softening and low temperature side hardness of rubber are decreased, ice skid resistance improves, but abrasion resistance deteriorates simultaneously.

また、液状 BR に対しては、ほぼ同等以上の柔軟性とスキッド抵抗性を示しており、耐摩耗性は大きく悪化しない。

【0031】

標準例 7~8、実施例 11~12 および比較例 11~13

これらの例は、異なる油展量の SBR 系ゴム組成物に前記のポリイソブテンを配合したゴム組成物についての評価結果を示すものである。

各例における配合およびその結果を表 IV に示す。

【0032】

【表 5】

表 IV

	標準例 7	実施例 11	比較例 11	標準例 8	実施例 12	比較例 12	比較例 13
SBR/Nipol 9520	96.25	96.25	96.25	96.25	96.25	96.25	96.25
SBR/Nipol 1730	36.00	36.00	36.00	36.00	36.00	36.00	36.00
SAF カ-6/ナツ	80.0	80.0	80.0	60.0	60.0	60.0	60.0
シカ(Nipzila)	—	—	—	20.0	20.0	20.0	20.0
ジノカ/ナツ 剤(Si69)	—	—	—	2.0	2.0	2.0	2.0
活性剤 (カレンガリコル)	—	—	—	2.0	2.0	2.0	2.0
アムコ 基本増粘剤/ナツ	—	20.0	—	—	20.0	—	—
ポリイソブテン (Vistanex)	—	—	—	—	—	—	20.0
亜鉛華 3号	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
工業用ステアリン酸	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
老化防止剤BC	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
芳香族加力剤	—	—	20.0	—	—	20.0	—
油処理粉末硫黄	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
加硫促進剤CZ	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
[未加硫物性]							
ムーニー粘度	76	68	65	81	73	70	76
[加硫物性]							
300 %モジュラス (MPa)	13.1	8.4	8.3	11.2	8.1	7.9	8.7
JIS 硬度 (室温)	71	64	63	70	65	64	65
JIS 硬度 (-20°C)	94	88	89	93	87	87	89
tan δ (0°C)	0.74	0.78	0.77	0.73	0.76	0.76	0.79
tan δ (60°C)	0.34	0.39	0.35	0.30	0.37	0.35	0.38
ウェットスキッド抵抗 (室温)	100	106	103	103	107	107	108
耐摩耗性	100	89	82	83	77	55	41

【0033】

表 IV の結果から明らかなように、実施例 11~12 は、ゴムの柔軟化及び低温側の硬度が低減され、tan δ が上昇しており、ウェットスキッド抵抗

In addition, almost we have shown softening and skid resistance of same or greater vis-a-vis liquid state BR, abrasion resistance does not deteriorate largely.

【0031】

Reference Example 7~8、Working Example 11~12 and Comparative Example 11~13

These examples concerning rubber composition which combines aforementioned poly isobutene to SBR rubber composition of amount of oil extender which differs are something which shows evaluation result.

Combination and result in each example are shown in Table IV.

【0032】

[Table 5]

【0033】

As been clear from result of Table IV, as for Working Example 11~12, softening of rubber and hardness of low temperature side are decreased, tan, derises, wet skid

性は向上している。

一方、芳香族プロセスオイル、通常のポリイソブテンを添加した場合、柔軟性、低温側硬度の低減、 $\tan \delta$ の上昇等が得られるが、耐摩耗性が悪化する。

実施例ではそれが抑制されている。

【0034】

【発明の効果】

以上説明した通り、本発明に従えば、実際にゴムに添加した場合、所望の可塑効果が見受けられ、 $\tan \delta$ (deg C)が上昇し、かつ、グリップ性の高いゴムが得られる。

これに対し、また、芳香族プロセスオイルや通常のポリイソブテンを配合した場合には可塑効果を示し、 $\tan \delta$ も上昇するが、耐摩耗性が悪化する。

resistance has improved.

On one hand, when aromatic process oil、conventional poly isobutene is added, decrease of softening、low temperature side hardness and rise etc of $\tan \delta$ are acquired, but abrasion resistance deteriorates.

With Working Example that is controlled.

[0034]

[Effects of the Invention]

As above explained, if you follow this invention, when it adds to rubber actually, desired reversible effect sees and is received, $\tan \delta$ (deg C) rises, at same time, rubber where gripping behavior is high is acquired.

Vis-a-vis this, in addition, when aromatic process oil and conventional poly isobutene are combined, reversible effect is shown, also $\tan \delta$ rises, but abrasion resistance deteriorates.